

بررسی اثر بلورینه سازی در فرایند بازیابی آنتیموان به روش هیدرومتالورژی در محلول‌های سولفیدی قلیایی

سید محسن موسوی نژاد^{۱*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۱۵، ش ص: ۹۴-۷۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۸)

چکیده

انحلال آنتیموان در محلول سولفیدی قلیایی رایج ترین روش استخراج تر این فلز از منابع اولیه و ثانویه آن محسوب می‌شود. در این تحقیق تاثیر اضافه نمودن مرحله بلورینه سازی قبل از مرحله رسوب دهی الکتروشیمیایی آنتیموان در بهینه سازی فرایند استخراج آن از سنگ معدن سولفیدی بررسی شده است. اثر دما و زمان بلورینه سازی بر میزان جدایش آنتیموان و دیگر اجزاء از محلول فروشویی و ورود آن‌ها به بلورهای جامد سدیم تیوانتیمونیت تحقیق شده است. همچنین تاثیر وجود مرحله بلورینه سازی بر بازیابی آنتیموان، بازدهی جریان، نحوه رسوب کردن آنتیموان بر روی کاتد و نهایتا خلوص آنتیموان تولیدی بررسی شده است. بر اساس نتایج به دست آمده کاهش دما و افزایش زمان بلورینه سازی، باعث افزایش ورود آنتیموان به بلورهای جامد شده است. بیشترین میزان جدایش ۹۵/۲ درصد وزنی پس از ۲ ساعت بلورینه سازی در دمای ۵ °C بوده است. همچنین بیش از ۹۰٪ آرسنیک، آهن، آلومینیم و ترکیبات گوگرددار مثل سولفات‌ها و تیوسولفات‌ها در فاز مایع باقی مانده است. نتایج مرحله رسوب دهی الکتروشیمیایی نشان می‌دهد، غلظت بالای ترکیبات گوگرددار در محلول‌هایی که مرحله بلورینه سازی بر روی آن‌ها انجام نشده است، باعث وقوع واکنش‌های مضر در الکترودها و متعاقبا مصرف انرژی الکتریکی در سلول واکنش می‌شود. لذا بلورینه سازی با حذف بخشی از این ترکیبات، باعث افزایش نرخ تولید آنتیموان، افزایش بازدهی جریان و بهبود چسبندگی آنتیموان بر روی کاتد شده است. علاوه بر این خلوص آنتیموان نهایی از ۹۸/۵٪ به ۹۹/۶٪ افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: بازیابی آنتیموان، بلورینه سازی، رسوب دهی الکتروشیمیایی، بازدهی جریان، انحلال قلیایی.

^۱ - استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، مجتمع آموزش عالی گناباد، گناباد، ایران

*-نویسنده مسئول مقاله: mohsenmoosavi@gonabad.ac.ir

پیشگفتار

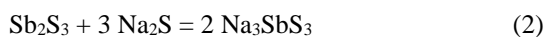
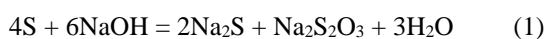
آنتیموان یکی از فلزات ارشمند و استراتژیک محسوب می‌شود که به دلیل کاربردهای گسترده آن در صنایع مختلف از جمله صنایع نظامی، هوافضا، باتری سازی و ... از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱-۳]. استینینیت^۱ یا آنتیمونیت^۲ با فرمول شیمیایی Sb_2S_3 سنگ معدن سولفیدی آنتیموان و مهم‌ترین منبع تولید آن محسوب می‌شود. این کانه عموماً همراه با دیگر کانه‌ها همچون کوارتز (SiO_2)، پیریت (FeS_2) و ورتزایت (ZnS) یافت می‌شود. همچنین آرسنیک و مس از جمله ناخالصی‌های فلزی همراه با آن محسوب می‌شوند و در مقادیر بالای این فلزات امکان استخراج آن‌ها به عنوان محصولات جانبی از فرایند تولید آنتیموان وجود دارد [۲].

بازیابی آنتیموان از سنگ معدن‌های سولفیدی آن عموماً به روش‌های پیرومتالورژی انجام می‌شود. در این روش‌ها معمولاً استینینیت تشویه شده و به اکسید آنتیموان تبدیل می‌شود. سپس احیا شده و آنتیموان به صورت فلزی تولید می‌شود. در برخی موارد اکسید آنتیموان با گوگرد واکنش داده تا دی اکسید گوگرد و آنتیموان تولید شود. با توجه به نقطه ذوب نسبتاً پایین استینینیت ($547^\circ C$)، در سنگ معدن‌های با خلوص بالاتر از ۶۰٪ آنتیموان و عاری از سرب و آرسنیک، امکان استخراج آن از طریق ذوب و فرارسازی وجود دارد [۴].

علاوه بر روش‌های دمای بالا، روش‌های هیدرومتالورژی مشتمل بر روش‌های انحلال اسیدی و قلیایی نیز کاربردهای روز افزونی در ارتباط با استخراج آنتیموان از سنگ معدن‌های سولفیدی پیدا کرده‌اند. مزیت عمده روش‌های هیدرومتالورژی بر روش‌های پیرومتالورژی، عدم تولید گسترده گازهای سمی شامل گوگرد و آرسنیک در فرایند تولید است [۵-۸]. علاوه بر این کنترل دقیق فرایند در روش‌های هیدرومتالورژی امکان تولید آنتیموان با خلوص بالاتر را فراهم می‌آورد. از طرفی علیرغم اینکه در روش‌های دمای بالای تولید آنتیموان، میزان خلوص آنتیموان و نوع ناخالصی در انتخاب روش بسیار تاثیرگذار است، روش‌های

هیدرومتالورژی برای بازه‌ی گسترده‌ای از خلوص آنتیموان (از کم‌تر از ۵٪ تا ۷۰٪) با تغییرات جزئی قابل استفاده هستند [۲].

در روش‌های هیدرومتالورژی استخراج آنتیموان، هم انحلال در محلول‌های اسیدی و هم انحلال در محلول‌های قلیایی کاربرد داشته است. در روش‌های انحلال اسیدی هر چند از محلول‌هایی همچون اسید تارتاریک و اسید سولفوریک داغ در صنعت استفاده شده است؛ اما غالب فرایندهای صنعتی بر اساس انحلال در اسید کلریدریک و یا مخلوط آن با اسید تارتاریک، بنا نهاده شده است [۴]. روش‌های اسیدی به دلیل انحلال بخش عمده ناخالصی‌های فلزی، تولید گاز کلر در حین الکترولیز و خوردگی گسترده تجهیزات از کاربرد کمتری در مقایسه با انحلال قلیایی برخوردار بوده‌اند. در روش‌های قلیایی، فروشویی^۳ در محلول سولفیدی قلیایی با استقبال گسترده‌ای مواجه بوده است. در این روش محلول اولیه از انحلال گوگرد به صورت عنصری یا به شکل سولفید سدیم (Na_2S) در محلول سودسوزآور به دست می‌آید. سپس استینینیت در محلول فوق حل شده و آنتیموان به صورت یون‌های Sb^{3+} یا Sb^{5+} وارد محلول می‌شود. واکنش‌های مربوط به این مراحل در معادلات زیر آمده است:



محلول به دست آمده از مرحله‌ی فروشویی، سپس وارد سلول الکترولیز شده و با به کارگیری نیروی الکتریکی، آنتیموان بر روی کاتد رسوب می‌نماید. در انتهای فرایند، رسوب به دست آمده از روی کاتد جمع آوری شده و سپس ذوب و شمش ریزی می‌شود.

در فرایند فروشویی در محلول‌های قلیایی سولفیدی معمولاً بخش زیادی از آرسنیک در محلول حل می‌شود. میزان انحلال آرسنیک بستگی زیادی به ساختار بلوری و شکل معدنی آن دارد [۹]. همچنین بخشی از ناخالصی‌های فلزی دیگر مثل آهن، مس، جیوه و آلومینیم نیز در محلول حل خواهند شد. وجود این ترکیبات علاوه بر

³ -Leaching

¹ -Stibnite

² -Antimonite

گرچه تحقیقات متعددی در رابطه با فروشویی آنتیموان به روش سولفیدی قلیایی و همچنین الکترولیز آن از جنبه‌های سینتیکی و ترمودینامیکی انجام شده است؛ اما تحقیقات اندکی بر روی بلورینه سازی و بررسی کمی اثرات مثبت آن بر فرایند تولید آنتیموان صورت گرفته است. در این پژوهش اثر بلورینه سازی بر روی پارامترهایی مثل خلوص آنتیموان تولیدی، بازدهی جریان و میزان بازیابی در مرحله الکترولیز بررسی شده است. به همین منظور فرایند بازیابی آنتیموان از سنگ معدن یک بار بدون بلورینه سازی (الکترولیز مستقیم از محلول فروشویی) و با دیگر همراه با بلورینه سازی انجام شده است و نتایج با همدیگر مقایسه شده‌اند.

مواد و روش‌ها

مواد و روش‌های آنالیز آن‌ها

از سنگ معدن استینینیت استخراج شده از معدن روستای چشمه جوهر واقع در ۴۵ کیلومتری شمال غرب شهر تربت جام واقع در خراسان رضوی، به عنوان منبع آنتیموان استفاده شده است. ترکیب شیمیایی این سنگ معدن در جدول (۱) ذکر شده است. به غیر از اکسیژن دیگر عناصری که در این جدول ذکر نشده‌اند در مقادیری کمتر از ۱ درصد وزنی وجود داشته‌اند. این عناصر عمدتاً شامل منیزیم، پتاسیم، سدیم و تیتانیم هستند. دیگر مواد مورد استفاده شامل سود سوزآور و گوگرد هستند که هر دوی آن‌ها با خلوص آزمایشگاهی تهیه و مورد استفاده قرار گرفته است.

درصد عناصر موجود در سنگ معدن اولیه، محلول‌های به دست آمده از مرحله بلورینه سازی و همچنین آنتیموان فلزی رسوب کرده بر روی کاتد در مرحله الکترولیز، به روش جذب اتمی و توسط دستگاه طیف سنج نشری پلاسما-ای جفت شده‌ی القایی (ICP-ES-Spectro) اندازه‌گیری شده است. درصد ترکیبات گوگرددار موجود در محلول‌های مرحله بلورینه سازی به روش تیتراسیون و طیف سنجی نوری اندازه‌گیری شده است. در همین رابطه تیوسولفات ($S_2O_3^{2-}$) و سولفیت (SO_3) به روش تیتراسیون یدومتری و سولفات (SO_4^{2-}) و سولفید (S^{2-}) از طریق طیف سنجی نورمتری -

اینکه باعث ایجاد ناخالصی در شمش نهایی آنتیموان می‌شود، مشکلاتی را در حین فرایند الکترولیز ایجاد می‌نماید. به عنوان مثال وجود آرسنیک در الکترولیت، موجب آزاد شدن گاز آرسنیک در حین الکترولیز می‌گردد که به شدت سمی است [۱۰-۱۱]. بخشی از آرسنیک همراه با آنتیموان بر روی کاتد رسوب کرده و ایجاد ناخالصی نموده و همچنین بازدهی جریان را کاهش می‌دهد. از طرفی آرسنیک باقی مانده در محلول نیز امکان استفاده مجدد از محلول الکترولیت جهت فروشویی سنگ معدن را محدود می‌سازد. یکی از راهکارها برای حل این مشکلات اضافه کردن مرحله بلورینه سازی بعد از فروشویی و قبل از الکترولیز است. اندرسون و همکارانش [۱۰-۱۲] تحقیقاتی را در همین زمینه انجام داده و نتایج آن را در ثبت اختراع و مقالات مربوطه گزارش کرده‌اند. در فرایند بلورینه‌سازی^۱، محصول به دست آمده از مرحله فروشویی از دمای بالا با سرعت مناسبی تا دمای $30-0^{\circ}C$ سرد می‌شود. این مساله باعث می‌شود سدیم تیوآنتیمونات (Na_3SbS_4) و سدیم تیوآنتیمونیت (Na_3SbS_3) که در دماهای پایین نامحلول هستند به شکل بلورهای جامد رسوب نمایند. سپس محلول باقی مانده بر روی بلورها جدا شده و بلورها مجدداً در آب یا محلول سود حل می‌شوند. محلول به دست آمده جهت تولید آنتیموان وارد سلول الکترولیز می‌گردد.

از آنجاکه بخش قابل توجهی از آرسنیک، آهن، مس و دیگر ناخالصی‌ها و همچنین پلی سولفیدها در محلول باقی مانده و وارد بلورهای سدیم تیوآنتیمونیت نمی‌شوند، فرایند الکترولیز اصطلاحاً تمیز^۲ است و نیاز به استفاده از غشاء در حین الکترولیز برطرف می‌گردد. همچنین امکان کنترل ترکیب الکترولیت نیز بیش‌تر بوده و واکنش‌های ناخواسته‌ی کمتری در حین الکترولیز واقع خواهد شد [۱۰]. این مساله باعث افزایش بازدهی جریان شده و همچنین امکان افزایش دانسیته جریان و متعاقباً افزایش تولید را فراهم می‌کند.

1 -Crystallization Process

2 -Clean Process

بوختر فیلتر شده تا ناخالصی‌های آن جدا شده و جهت استفاده در مرحله بلورینه سازی و یا الکترولیز آماده شود. جهت تولید محلول به مقدار مورد نیاز، مراحل فوق چند بار تکرار گردید و محلول‌های به دست آمده از مراحل مختلف با همدیگر مخلوط شدند تا ترکیب یکسانی از آنتیموان و دیگر اجزاء به دست آید.

بلورینه سازی در دماهای 5°C ، 10°C ، 15°C و 20°C و زمان‌های 30 min ، 60 min ، 90 min ، 120 min و 240 min انجام گردید. اثر دما و زمان بلورینه سازی بر میزان بازیابی آنتیموان و جدایش دیگر عناصر و ترکیبات در محلول باقی مانده مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله 250 ml از محلول مرحله قبل با دمای 80°C درون ظرف پلاستیکی ریخته شده و درون محفظه سرد کننده با دمای مورد نظر قرار داده شد. پس از زمان مشخص ظرف از درون محفظه خارج شده و پس از تخلیه‌ی محلول، بلورهای تشکیل شده بر دیواره ظرف، از آن جدا می‌شوند. بلورهای به دست آمده به مدت 24 h در دمای محیط قرار داده می‌شود تا آب اضافه آن‌ها تبخیر شود. محلول باقی مانده جهت تعیین مقدار عناصر و ترکیبات گوگردار به روشی که قبلاً گفته شد آنالیز گردید.

فرابنفش توسط دستگاه Agilent 8453 به ترتیب در طول موج‌های 430 nm و 230 nm نانومتر اندازه گیری شده‌اند. مقدار آنتیموان موجود در محلول‌های الکترولیز نیز به روش طیف سنجی جذب اتمی توسط دستگاه SHIMADZU اندازه گیری شده است. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Leo 1450VP) جهت تصویر برداری از آنتیموان رسوب کرده بر روی کاتد استفاده شده است. از دستگاه Siemens D-500 -Cu(K α) جهت ترسیم الگوی اشعه ایکس آنتیموان رسوب کرده بر روی کاتد استفاده شده است.

روش انجام آزمایشات

محلول فروشویی از طریق انحلال گوگرد و سود در آب مقطر به دست می‌آید. بدین منظور مقدار 400 g سود و 100 g گوگرد در 800 ml دمای 90°C حل شد و سپس حجم آن به 1 L رسانده شد. سپس به کمک یک همزن حرارتی- مغناطیسی، 200 g از سنگ معدن آنتیموان به مدت 2 ساعت در دمای 100°C با سرعت همزدن 300 rpm در این محلول حل گردید. پس از اتمام فرایند انحلال، محلول توسط کاغذ صافی و کیف

عنصر	سیلیسیم	آنتیموان	کلسیم	گوگرد	آرسنیک	آهن	آلومینیم
درصد وزنی	۱۴/۳	۴۱/۸۵	۳/۲	۱۷/۱	۵/۲۳	۲/۳۱	۱/۴۳

جدول ۱- ترکیب شیمیایی سنگ معدن آنتیموان تربت جام

پارامتر	حجم محلول Cm^2	غلظت اولیه آنتیموان g/lit	جریان A	مساحت کاتد Cm^2	مساحت آند Cm^2	دما $^{\circ}\text{C}$	فاصله آند و کاتد Cm	تعداد آندها	تعداد کاتدها
مقدار	۲۰۰	۷۵	۲/۵	۳۱	۳۱	۴۰	۲	۱	۱

جدول ۲- شرایط مرحله رسوب دهی الکتروشیمیایی

جهت بررسی اثر بلورینه سازی در فرایند الکترولیز از ۲ محلول برای الکترولیز استفاده شده است. محلول اول محلولی است که به طور مستقیم از مرحله فروشویی و پس از فیلتراسیون حاصل شده است. غلظت آنتیموان در این محلول ۷۵ g/lit است. محلول دوم از انحلال بلورهای به دست آمده از مرحله بلورینه سازی (در دمای ۵ °C به مدت ۲ h) در مقدار مناسبی از آب مقطر حاصل شده است. مقدار مناسب مقداری است که غلظت آنتیموان معادل ۷۵ g/lit را ایجاد نماید. هر دو محلول در شرایط مشابهی الکترولیز شدند. در هر مرحله ۲۰۰ cm² محلول در یک سلول الکترولیز ریخته شده و سپس آند و کاتد آهنی با فاصله ۲ cm از همدیگر درون محلول قرار می‌گیرند. آند و کاتد از ورق آهن کم کربن به ضخامت ۲ mm ساخته شده و سطح موثر^۱ آن‌ها ۳۱ cm² می‌باشد. جزئیات کامل فرایند الکترولیز در جدول (۲) ذکر شده است.

همان‌گونه که قبلاً اشاره شد، در فرایند بلورینه سازی محلول به دست آمده از مرحله فروشویی به دو بخش جامد (بلورهای سدیم تیوانتیمونیت) و مایع تفکیک می‌گردد. شکل (۱)، نمونه‌ای از بلورهای تولید شده و محلول جداسازی شده را نشان می‌دهد. به دلیل وجود گوگرد در محلول اولیه، رنگ بلورها عموماً زرد رنگ است. شکل بلورهای تولیدی می‌تواند مشتمل بر بلورهای درشت دانه و سوزنی شکل باشد و یا اینکه به شکل کاملاً پودری همچون ذرات شکر تولید شود. نوع اول معمولاً از مطلوبیت بیشتری برخوردار است؛ زیرا به سادگی از محلول فوقانی جدا می‌شود و چسبندگی خوبی به دیواره ظرف دارد؛ اما بلورهای پودری چسبندگی نداشته و جدایش آن‌ها از محلول سخت است. بلورهای تولید شده در این مقاله، از نوع سوزنی شکل با ابعاد متوسط و نه خیلی بزرگ (۲-۴ cm) تولید شده‌اند و چسبندگی مناسبی به دیواره ظرف داشته‌اند. شکل (۱) بلورها را بعد از تراشیده شدن از دیواره ظرف نشان داده است. شکل رسوب به سینتیک جوانه زنی و رشد بر می‌گردد. اگر سرعت جوانه زنی بلورها بیش‌تر از سرعت رشد باشد، بلورها به شکل ریزدانه تولید می‌شوند و اگر سرعت رشد بیش‌تر باشد، بلورها به شکل سوزنی و درشت تولید شده و فصل مشترک آن‌ها با دیواره ظرف بیش‌تر خواهد بود. پارامترهایی همچون جنس ظرف، شکل ظرف دمای بلورینه سازی و همزدن در حین بلورینه سازی، بازدهی این مرحله را تعیین می‌کنند [۱۰].

نتایج و بحث

بلورینه سازی

به منظور ثابت ماندن نرخ تولید تئوری، جریان الکتریکی در طول فرایند ثابت نگه داشته شده است. اثر بلورینه سازی بر روی میزان بازیابی آنتیموان، بازدهی جریان، خلوص آنتیموان تولید شده و همچنین شکل و چسبندگی رسوب آنتیموان بر روی کاتد بررسی شده است.

پس از اتمام هر یک از آزمایش‌های مرحله الکترولیز، کاتد و آند از محلول خارج شده و با آب گرم شستشو می‌شوند. سپس آنتیموان از روی کاتد جدا شده، خشک و توزین می‌شود. بازدهی جریان و درصد بازیابی آنتیموان از روابط زیر محاسبه شده است.

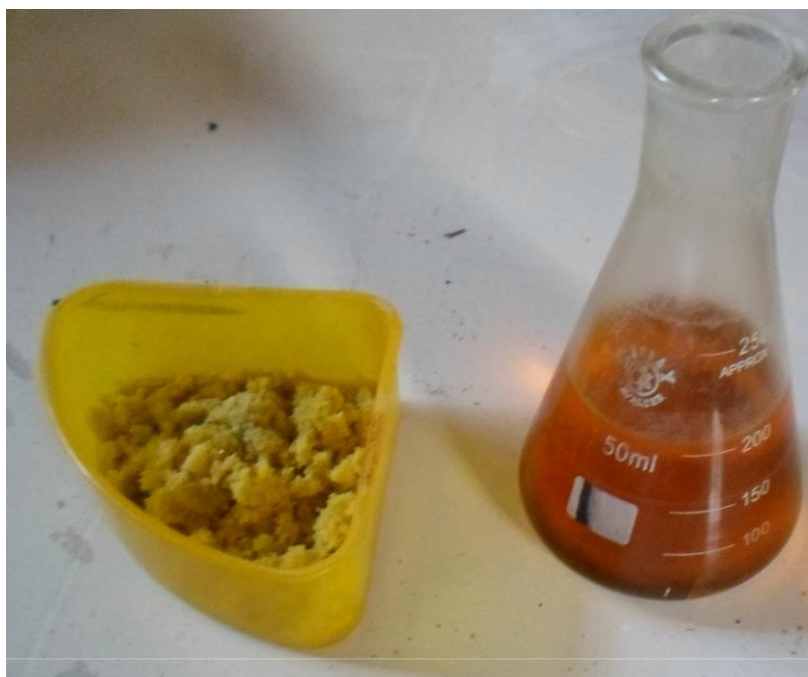
$$R = m \cdot 100 / m_0 \quad (3)$$

$$\eta = m \cdot 100 / m_t \quad (4)$$

$$m_t = M \cdot I \cdot t / \nu f \quad (5)$$

در روابط بالا، R درصد بازیابی آنتیموان، m جرم آنتیموان رسوب کرده، m₀ جرم اولیه آنتیموان در محلول، m_t جرم آنتیموان بر اساس قانون فارادی (رابطه ۵)، η بازدهی جریان، M جرم مولی آنتیموان

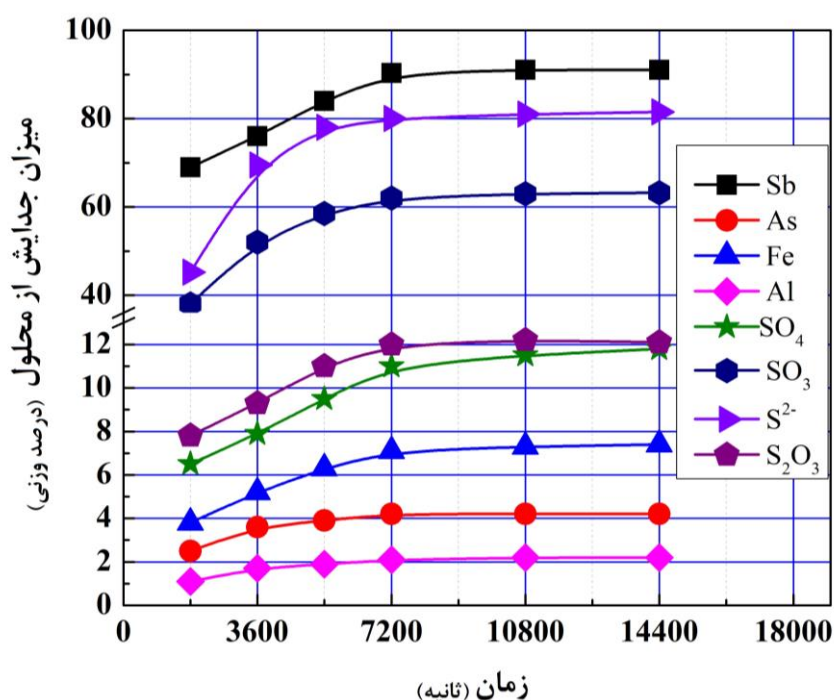
۱ - سطحی که در محلول الکترولیت غوطه ور است.



شکل ۱- تصویر فازهای جامد (بلورهای زردرنگ) و فازمایع حاصل از مرحله بلورینه سازی

شکل (۲) همچنین نشان می‌دهد، بخش زیادی از اجزاء مضر همچون آرسنیک، سولفات‌ها و تیوسولفات‌ها در محلول باقی مانده‌اند. بلورینه سازی همچنین مانع از ورود بخش اعظم آهن و آلومینیم به بلورهای جامد شده است. آلومینیم با حدود ۲٪ حذف از محلول (۹۸٪ باقی مانده در آن) کم‌ترین میزان جدایش را به خود اختصاص داده است. همچنین باقی ماندن حدود ۹۶٪ وزنی از آرسنیک در محلول از اهمیت بالایی برخوردار است؛ زیرا آرسنیک می‌تواند در مرحله الکترولیز تولید گاز آرسنیک نماید که به شدت برای انسان خطرناک است. اندرسون و همکارانش نیز به حذف بیش از ۸۰٪ وزنی یون‌های آرسنیک، جیوه، S_2O_3 ، SO_4 از بلورهای حاوی آنتیموان در مرحله بلورینه سازی در تحقیقاتشان اشاره کرده‌اند [۱۰].

بازدهی فرایند بلورینه سازی اولاً به میزان جدایش آنتیموان در بلورها و حذف آن از محلول و ثانیاً به میزان جدایش ناخالصی‌ها در محلول برمی‌گردد. درصد حذف فلزات و ترکیبات از محلول بر حسب زمان بلورینه سازی در دمای $10^\circ C$ در شکل (۲) به نمایش گذاشته شده است. به طور طبیعی با افزایش زمان بلورینه سازی بخشی از آنتیموان و دیگر اجزاء از محلول جدا شده و وارد بلورها شده‌اند و همین مساله، باعث افزایش جدایش با گذشت زمان بوده است؛ اما همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، پس از ۴ ساعت بلورینه سازی ۹۰ درصد وزنی آنتیموان از محلول جدا شده و وارد بلورها شده است. این عدد در واقع راندمان مرحله بلورینه‌سازی محسوب می‌شود. در تحقیقات مشابهی که توسط اندرسون و همکاران [۱۰] انجام شده است، بیشینه مقدار بازیابی آنتیموان برای بلورینه سازی در دمای $15^\circ C$ به مقدار ۹۱٪/۲ گزارش شده است. شیب منحنی‌های بلورینه سازی بعد از ۲ ساعت تقریباً صفر است و افزایش زمان تغییر محسوس در افزایش میزان جدایش نداشته است.



شکل ۲- درصد جدایش عناصر و ترکیبات از محلول و ورود آن‌ها به بلورهای جامد بر حسب زمان بلورینه سازی

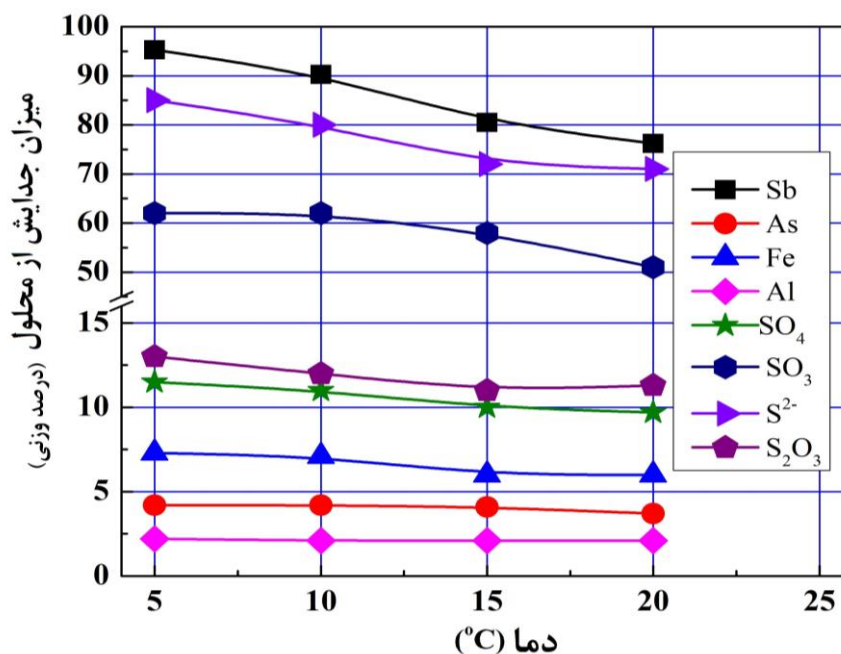
بیش‌ترین جدایش آنتیموان در دمای 5°C و به میزان $95/2\%$ اتفاق افتاده است. درصد جدایش آنتیموان در دماهای بالاتر به ترتیب $90/3$ ، $80/5$ و $76/2$ بوده است. با توجه به اینکه دمای اولیه محلول‌ها در مرحله بلورینه سازی 80°C بوده است، کاهش دمای بلورینه سازی در همان واقع باعث افزایش نیرو محرکه بلورینه سازی که همان اختلاف دما است می‌گردد. لذا در دماهای پایین‌تر بلورینه سازی با سرعت بیشتری اتفاق افتاده است.

رسوب دهی الکتروشیمیایی

شکل (۴) میزان بازیابی آنتیموان بر حسب زمان در مرحله الکترولیز برای دو حالت بلورینه و غیربلورینه را نشان داده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در تمامی زمان‌ها میزان بازیابی آنتیموان برای حالت بلورینه بیش‌تر از حالت غیربلورینه است. بیش‌ترین میزان بازیابی پس از ۶ ساعت الکترولیز برای حالت بلورینه و غیربلورینه به ترتیب 90 و 85% به دست آمده است. این مساله بر اساس واکنش‌های اتفاق افتاده در کاتد و آند قابل تشریح است.

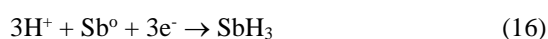
بر اساس شکل (۲)، بیش از 80% از یون سولفید از محلول جدا شده و وارد بلورهای جامد شده است. هر چند وجود این ترکیب تاثیر مخربی در فرایند الکترولیز می‌گذارد؛ اما ورود آن به بلورهای جامد تا حد زیادی اجتناب ناپذیر است. این مساله به ماهیت ترکیب بلورها $(\text{Na}_3\text{SbS}_3)$ برمی‌گردد که بخشی از ترکیب آن‌ها را یون‌های سولفید تشکیل می‌دهند و لذا امکان حذف آن‌ها وجود ندارد. البته بلورینه سازی مانع از ورود مقادیر اضافی یون‌های سولفید که مازاد بر استوکیومتری ترکیب سدیم تیو آنتیمونیت بوده‌اند، شده است. این مساله زمانی اهمیت پیدا می‌کند که نسبت گوگرد به آنتیموان استفاده شده در مرحله فروشویی از مقدار بالایی برخوردار باشد. این مساله، باعث افزایش غلظت یون‌های سولفید در محلول اولیه بلورینه سازی شده و مزاحمت بیشتری را در حین الکترولیز ایجاد خواهد نمود.

اثر دمای بلورینه سازی بر میزان جدایش ترکیبات در شکل (۳) قابل مشاهده است. مدت زمان قراردادن در دمای بلورینه سازی ۲ ساعت در نظر گرفته شده است. کاهش دما باعث افزایش میزان جدایش شده است.



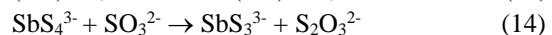
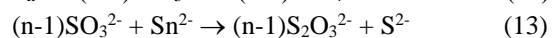
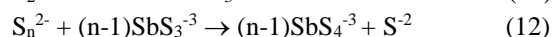
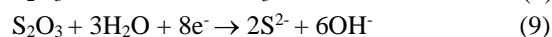
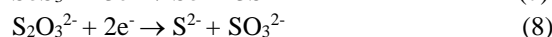
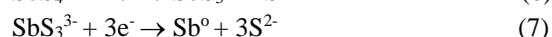
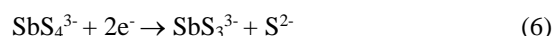
شکل ۳- درصد جدایش عناصر و ترکیبات از محلول و ورود آن‌ها به بلورهای جامد بر حسب دمای بلورینه سازی

واکنش آزاد شدن هیدروژن در کاتد (رابطه ۱۵) نیز یکی از واکنش‌های مهم و مصرف کننده جریان محسوب می‌شود. پتانسیل آزاد شدن هیدروژن منفی‌تر از پتانسیل رسوب کردن آنتیموان بر روی کاتد است. با این وجود این فرایند در زمان‌هایی که غلظت آنتیموان در الکترولیت پایین باشد (کم‌تر از ۱۵-۲۰ g/lit) اتفاق می‌افتد [۹-۱۰]. در غلظت‌های پایین آنتیموان در محلول، مقدار یون‌های حاوی آنتیموان (SbS_4^{3-} و SbS_3^{3-}) به قدری کاهش می‌یابد که پتانسیل رسوب دهی آنتیموان به مقادیر منفی تغییر پیدا می‌کند و بنابراین کاهش اورولتاژ هیدروژن باعث آزاد شدن هیدروژن در کاتد می‌شود [۱۳-۱۶]. این مساله علاوه بر مصرف جریان و کاهش بازدهی جریان باعث تولید گاز سمی SbH_3 بر اساس واکنش زیر می‌شود:



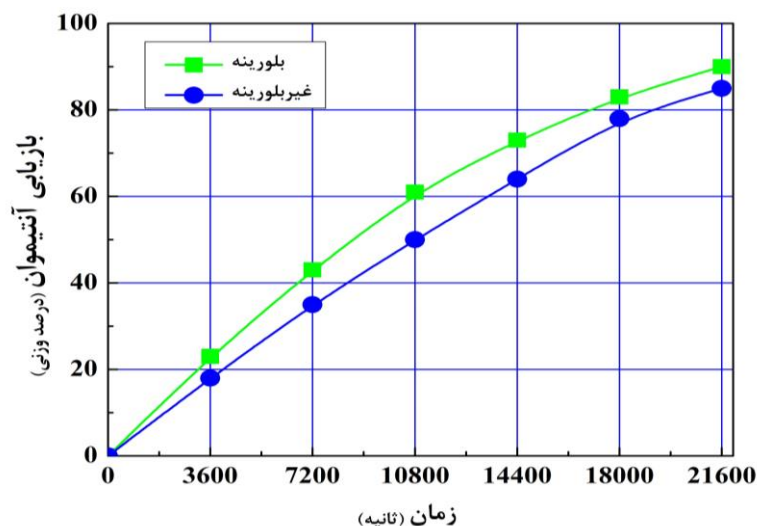
بر اساس توضیحات بیان شده می‌توان به تشریح نتایج نشان داده شده در شکل (۴) پرداخت. در ابتدای شروع الکترولیز، با توجه به پایین‌تر بودن غلظت اجزاء مزاحم در محلول بلورینه، اتلاف جریان الکتریکی برای انجام واکنش‌های غیرمفید کم‌تر بوده و بخش بیشتری از جریان صرف احیای یون‌های SbS_3^{3-} به آنتیموان فلزی می‌گردد (رابطه ۷). این مساله علاوه بر اینکه باعث

در کاتد علاوه بر واکنش‌های اصلی که واکنش‌های احیای آنتیموان هستند (روابط ۶-۷)، واکنش‌های دیگری نیز اتفاق می‌افتد (روابط ۸-۱۵). واکنش احیای یون‌های تیوسولفات (روابط ۹-۸) و پلی سولفید (روابط ۱۰-۱۲) از جمله این واکنش‌ها هستند. این واکنش‌ها بخش زیادی از جریان الکتریکی را مصرف کرده و لذا میزان تولید و متعاقباً بازدهی جریان را در زمان یکسان کاهش می‌دهند. محصولات واکنش‌های بالا می‌توانند شکل ۳- درصد جدایش عناصر و ترکیبات از محلول و ورود آن‌ها به بلورهای جامد بر حسب دمای بلورینه سازی مجدداً در مجاورت کاتد با همدیگر واکنش داده و بخش دیگری از جریان الکتریکی را مصرف نمایند (روابط ۱۳-۱۴).

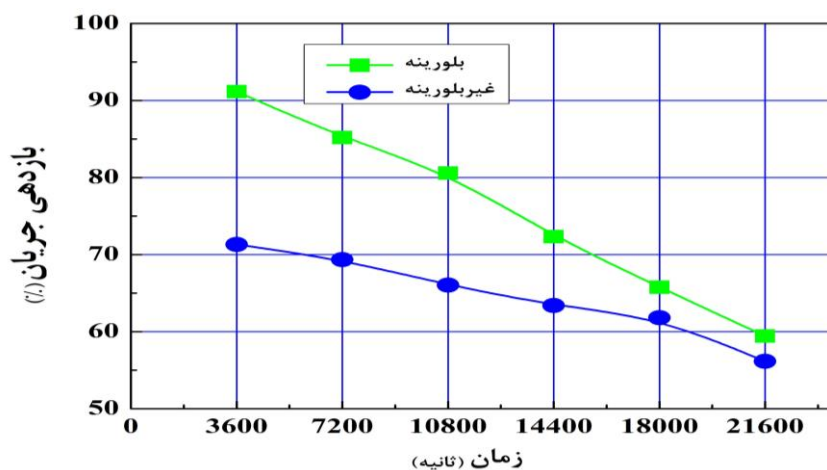


حالت غیر بلورینه ۷۱٪ به دست آمده است. تغییرات بازدهی جریان بر حسب زمان الکترولیز در شکل (۵) نشان داده شده است.

افزایش بازدهی جریان در محلول بلورینه می‌شود، افزایش بازیابی آنتیموان را نیز در برخواهد داشت. لذا در اولین ساعت رسوب دهی در سلول الکترولیز، بازدهی جریان برای حالت بلورینه ۹۱٪ بوده است در حالی که برای



شکل ۴- میزان بازیابی آنتیموان بر حسب زمان در مرحله رسوب دهی الکتروشیمیایی



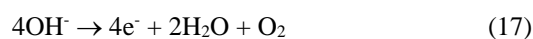
شکل ۵- تغییرات بازدهی جریان بر حسب زمان در مرحله رسوب دهی الکتروشیمیایی

الکتریکی می‌شوند، باعث انحلال مجدد آنتیموان رسوب کرده بر روی کاتد بر اساس واکنش‌های ۱۱ و ۲۳ نیز می‌شوند.

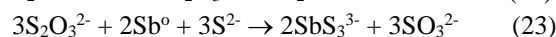
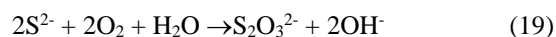
نحوه‌ی رسوب گذاری فلزات بر روی کاتد در فرایند الکترولیز، از پارامترهای مهم این فرایند محسوب می‌شود. شکل (۶) تصویری از آنتیموان به دست آمده از الکترولیز نمونه بلورینه و غیربلورینه را نشان می‌دهد. بر اساس مشاهدات، در نمونه‌های بلورینه چسبندگی آنتیموان به کاتد بیش‌تر بوده و رسوب آنتیموان درشت‌تر است. در نمونه‌های غیربلورینه در زمان‌های بالای الکترولیز بخشی از آنتیموان در حین فرایند و یا در هنگام خروج کاتد از سلول به دلیل اتصال ضعیف به کاتد از آن جدا شده و داخل سلول الکترولیز سقوط می‌کند. از طرف دیگر چسبندگی ضعیف، باعث می‌شود در هنگام جداکردن آنتیموان از روی کاتد به صورت سوزنی و یا به شکل ورقه‌های کوچک جدا شود؛ اما برای نمونه بلورینه به شکل ورقه‌های بزرگ و گاهی اوقات به شکل یک تکه از کاتد جدا شده است. این موضوع در شکل (۶) قابل مشاهده است. تصاویر میکروسکپ الکترونی عبوری از رسوبات جدا شده از روی کاتد در شکل (۷) نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود آنتیموان رسوب کرده از محلول‌های بلورینه از اندازه بزرگ‌تری در مقایسه با محلول‌های غیربلورینه برخوردار است. همچنین توزیع ابعادی متنوع‌تری برای رسوبات بلورینه قابل مشاهده است که ناشی از نرخ متفاوت رشد رسوبات می‌باشد. به نظر می‌رسد رسوبات درشت‌تر در مراحل ابتدایی الکترولیز جوانه زنی کرده‌اند. برخی دیگر از محققین در تحقیقات خود نشان داده‌اند که تغییر برخی پارامترهای سلول الکترولیز همچون دانسیته جریان، باعث تغییر مورفولوژی و خلوص رسوبات کاتدی می‌شود [۹، ۱۷]؛ اما تا به حال گزارشی در ارتباط با تاثیر فرایند بلورینه سازی بر روی نحوه رسوب گذاری آنتیموان در منابع مشاهده نشده است.

شکل (۵) نشان می‌دهد با افزایش زمان الکترولیز بازدهی جریان برای محلول بلورینه با کاهش شدیدتری نسبت به محلول غیربلورینه مواجهه بوده است. این مساله به افزایش غلظت پلی سولفیدها و تیوسولفات‌ها در اثر واکنش‌های آندی مرتبط می‌شود. افزایش غلظت این ترکیبات باعث نفوذ آن‌ها به سمت کاتد، احیای آن‌ها در کاتد و مصرف جریان می‌شود. از طرف دیگر از آنجاکه با افزایش زمان و رسوب آنتیموان بر روی کاتد، غلظت آن در محلول کاهش می‌یابد، واکنش آزادشدن گاز هیدروژن نیز افزایش یافته و لذا جریان بیشتری تلف خواهد شد. از آنجاکه افت غلظت آنتیموان برای محلول بلورینه با سرعت بیشتری اتفاق افتاده است لذا واکنش آزادشدن گاز هیدروژن نیز برای این محلول زودتر آغاز می‌شود و باعث کاهش بیش‌تر بازدهی جریان نسبت به محلول‌های غیربلورینه می‌گردد. پیش بینی می‌شود به دلیل افزایش بیش از حد غلظت پلی سولفیدها و تیوسولفات و همچنین افزایش سرعت آزادشدن گاز هیدروژن در زمان‌های بیش از ۶ ساعت، بازدهی جریان برای هر دو حالت بلورینه و غیربلورینه مقدار یکسانی خواهد شد.

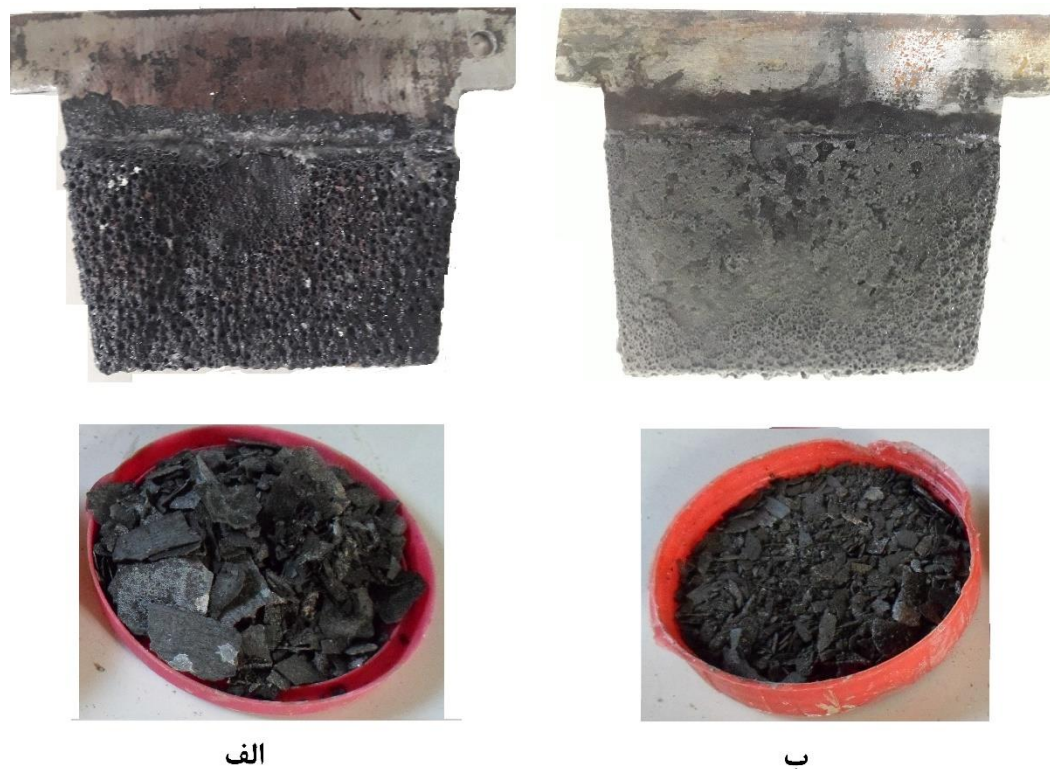
در آند به طور عمده دو واکنش زیر رخ می‌دهد:



واکنش ۱۷ در پهایش‌های بالاتر و واکنش ۱۸ در پهایش‌های پایین‌تر اتفاق می‌افتد. محصولات این دو واکنش یعنی اکسیژن و گوگرد، باعث اکسیداسیون محلول شده و همان‌گونه که قبلاً گفته شد، باعث شکل‌گیری پلی سولفیدها، سولفیت و تیوسولفات بر اساس واکنش‌های ۲۲-۱۹ می‌شود.



محصولات واکنش‌ها فوق علاوه براینکه در واکنش‌های کاتدی ذکر شده شرکت کرده و باعث اتلاف انرژی



شکل ۶- تصاویری از نحوه‌ی رسوب کردن آنتیموان بر روی کاتد در الف) حالت بلورینه و ب) حالت غیربلورینه

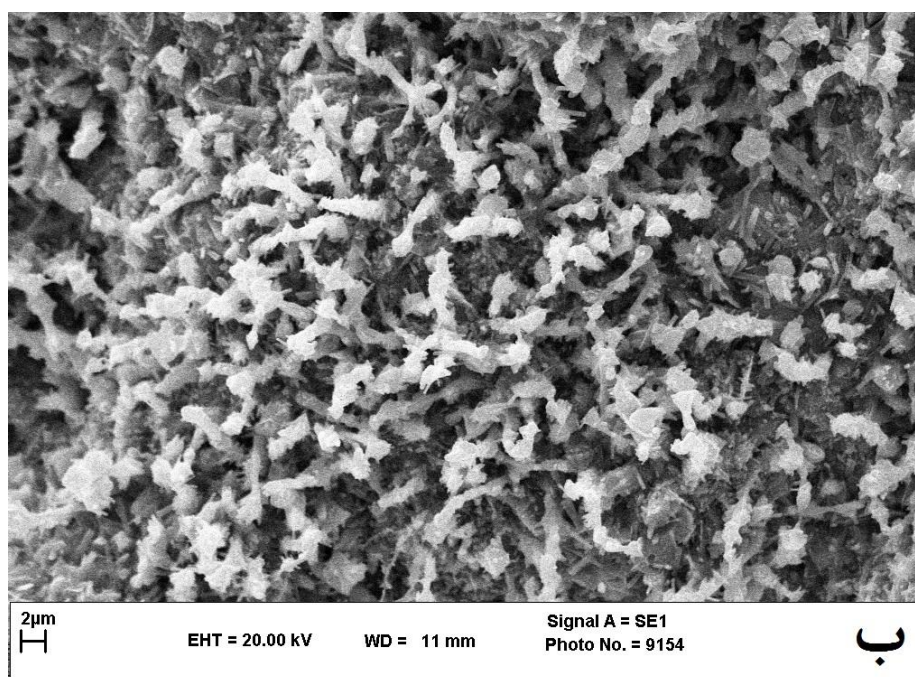
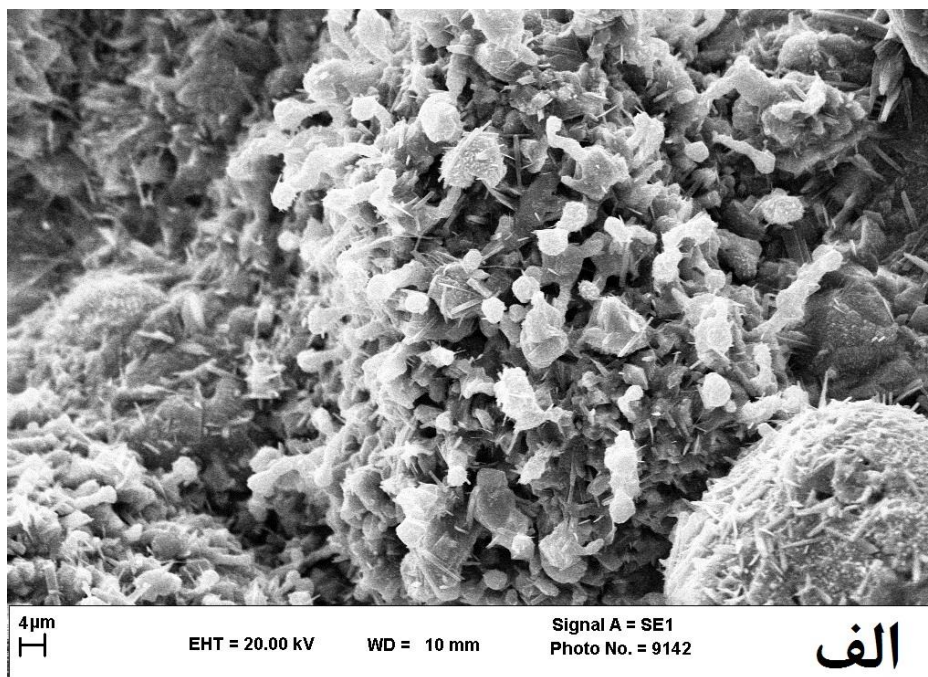
گذاشته است. طبق پیش بینی‌های انجام شده، خلوص آنتیموان به دست آمده از محلول‌های بلورینه بیش‌تر از خلوص آنتیموان تولیدی از محلول‌های غیربلورینه است. خلوص ۹۹/۶۵٪ برای حالت بلورینه به دست آمده است که مشابه این خلوص برای الکترولیز مستقیم (بدون بلورینه سازی) کم‌تر گزارش شده است. بر اساس شکل (۳)، تنها ۴/۳٪ از آرسنیک، ۷/۳٪ از آهن و ۲/۲٪ از آلومینیم پس از ۲ ساعت بلورینه سازی در دمای 5°C امکان ورود به بلورهای سدیم تیو آنتیمونیت را داشته‌اند. لذا بلورینه سازی مانع از ورود بخش اعظم این فلزات به مرحله الکترولیز و متعاقباً رسوب بر روی کاتد شده است. گراف اشعه ایکس به دست آمده از رسوبات آنتیموان کاتدی پس از ۶ ساعت الکترولیز در دو حالت بلورینه و غیربلورینه در شکل (۸) آمده است. تمامی قله‌های به دست آمده منطبق بر گراف مرجع گزارش شده برای

هر چند بررسی علل چسبندگی متفاوت محلول‌های بلورینه و غیربلورینه مساله پیچیده‌ای است که بایستی در تحقیق دیگری به آن پرداخته شود؛ اما به نظر می‌رسد وجود ناخالصی‌هایی همچون آهن، گوگرد و آرسنیک در رسوبات کاتدی، باعث کاهش چسبندگی آن‌ها به کاتد شده است. عامل تاثیرگذار دیگر نرخ جوانه زنی رسوبات و رشد آن‌هاست. اگر نرخ رشد از نرخ جوانه زنی بیش‌تر باشد، رسوبات درشت‌تر با چسبندگی بیش‌تر ایجاد می‌شوند. در نرخ‌های جوانه زنی بالا رسوبات به صورت پودری بوده و از چسبندگی کمتری برخوردارند. با توجه به این توضیحات به نظر می‌رسد در الکترولیز محلول‌های بلورینه، نرخ رشد رسوبات بیش‌تر از محلول‌های غیربلورینه بوده است.

جدول (۳) ترکیب شیمیایی رسوبات به دست آمده از الکترولیز محلول‌های بلورینه و غیربلورینه را به نمایش

در جدول (۳) در ارتباط با خلوص بالای آنتیموان کاتدی در هر دو حالت بلورینه و غیربلورینه است.

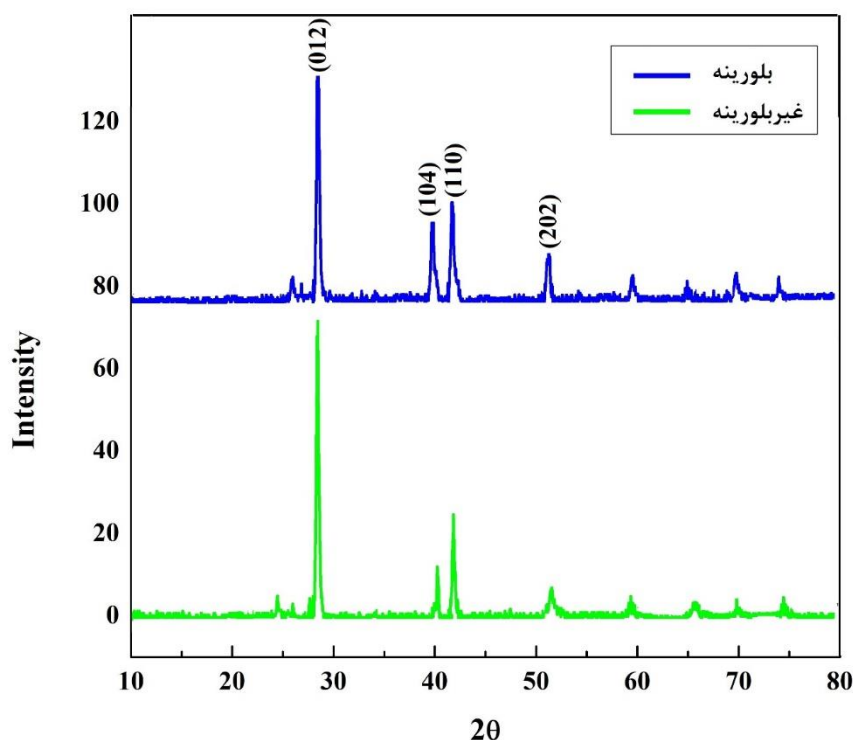
آنتیموان خالص فلزی در JCPDS است. عدم وجود قله-هایی مربوط به ناخالصی‌ها تاییدی بر نتایج گزارش شده



شکل ۷- تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی از رسوبات آنتیموان برای دو حالت (الف) بلورینه و (ب) غیربلورینه

جدول ۳- مقایسه خلوص آنتیموان تولید شده از طریق بلورینه سازی و بدون بلورینه سازی

درصد وزنی	آنتیموان	گوگرد	آرسنیک	آهن	کلسیم	آلومینیم	سیلیسیم
همراه با بلورینه سازی	۹۹/۶۵	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۱۶	۰/۱۲	---	---
الکترولیز مستقیم	۹۸/۴۶	۰/۴۲	۰/۰۴	۰/۷۲	۰/۱۲	۰/۰۹	۰/۱۴



شکل ۸- الگوی اشعه ایکس آنتیموان رسوب کرده بر کاتد در مرحله رسوب دهی الکتروشیمیایی

نتیجه‌گیری

فرایند رسوب دهی الکتروشیمیایی، باعث انجام واکنش‌های غیرضرور در مجاورت کاتد و آند شده و بخشی از جریان اعمالی را مصرف می‌نمایند. لذا باعث کاهش توان بازدهی جریان و بازیابی آنتیموان خواهند شد. بر اساس نتایج به دست آمده بازدهی جریان و بازیابی آنتیموان به مقدار محسوسی بالاخص برای ساعات‌های ابتدایی الکترولیز افزایش یافته است. خلوص

اثر بلورینه سازی در فرایند تولید آنتیموان از سنگ معدن تربت جام، بر روی کیفیت آنتیموان نهایی، بازیابی آنتیموان و بازدهی جریان در مرحله رسوب دهی الکتروشیمیایی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد بلورینه سازی مانع از ورود بیش از ۹۰٪ وزنی آرسنیک، آهن، آلومینیم و برخی از ترکیبات گوگرددار به مرحله رسوب دهی الکتروشیمیایی شده است. این ترکیبات در

چسبندگی کمتری برخوردار بوده و بخشی از آن‌ها در زمان‌های طولانی الکترولیز از کاتد جدا شده و به درون محلول سقوط می‌کنند. پیشنهاد می‌شود تحقیقات بیشتری توسط دیگر محققین در مورد علل رشد و چسبندگی مناسب‌تر آنتیموان در حین فرایند رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در اثر بلورینه سازی انجام شود.

آنتیموان کاندی نیز از ۹۸/۵٪ برای محلول غیربلورینه به بیش از ۹۹/۶٪ برای محلول بلورینه افزایش یافته است.

نحوه رسوب دهی آنتیموان بر روی کاتد در حین فرایند رسوب دهی الکتروشیمیایی در اثر بلورینه سازی بهبود یافته است. آنتیموان رسوب کرده بروی کاتد در محلول‌های بلورینه درشت‌تر و از چسبندگی مناسب‌تری برخوردار بوده است. این در حالی است که رسوبات کاندی در فرایند رسوب دهی محلول‌های غیربلورینه از

References:

- [1] W.C. Buttermann and J.F. Carlin, "Antimony", U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Profiles, Report 03-019, 2004.
- [2] C. G. Anderson, "The Metallurgy of Antimony", *Chemie der Erde*, vol. 72, pp. 3-8, 2012.
- [3] M. Riaz, N. Jan, M. T. Hussain, F. Khan and A. Yamin, "Flotation Studies of Low Grade Stibnite Ore from Krinj (Chitral) Area", *J.Chem.Soc.Pak.*, vol. 30, pp. 584-587, 2008.
- [4] F. Habashi, *Handbook of extractive metallurgy*, vol. 2, p. 830, Wiley-VCH, 1997.
- [5] J. G. Yang, S. H. Yang and C. B. Tang, "The Membrane Electrowinning Separation of Antimony from a Stibnite Concentrate", *Metallurgical and Materials Transaction B*, vol. 41, pp. 527-534, 2010.
- [6] A. Awe and A. Sandstrom, "Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution", *Minerals Engineering*, vol. 23, pp. 1227-1236, 2010.
- [7] A. Awe, C. Samuelsson and A. Sandstrom, "Dissolution kinetics of tetrahedrite mineral in alkaline sulphide media", *Hydrometallurgy*, vol. 103, pp. 167-172, 2010.
- [8] A. Dodangeh, M. Halali, M. Hakim and M. R. Bakhshandeh, "Leaching Kinetics of Stibnite in Sodium Hydroxide Solution", *International Journal of Engineering B*, vol. 27, No 2, pp. 325-332, 2014.
- [9] A. Awe, "Antimony Recovery from Complex Copper Concentrates through Hydro- and Electrometallurgical Processes", ph. D. Thesis, Lulea University of Technology, Sweden, 2013.
- [10] C.G. Anderson, S.M. Nordwick and L.E. Krys, "Antimony Separation Process", USA Patent, No. 5290338, 1994.
- [11] S.M. Nordwick and C.G. Anderson, "Advances in antimony electrowinning at the Sunshine mine" *Proceedings of the Fourth International Symposium on Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovations*, pp. 1107-1128, 1993.
- [12] J.B. Ackerman, C.G. Anderson S.M. Nordwick and L.E. Krys, "Hydrometallurgy at the Sunshine Mine Metallurgical Complex", *Proceeding of AIME meeting on "Hydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Innovations"*, pp. 477-498, 1993.
- [13] Z. Tian-cong, "The metallurgy of antimony", Central South University of

Technology Press Changsha", China, 1988.

[14] C.G. Anderson, S.M. Nordwick and L.E. Krys, "Processing of antimony at the Sunshine mine., The Minerals, Metals and Materials Society, pp. 349-366, 1991.

[15] Y. Zhang, C. Wang, B. Ma, X. Jie and P. Xing, "Extracting antimony from high arsenic and gold-containing stibnite ore using slurry electrolysis", Hydrometallurgy, vol. 186, pp. 284-291, 2019.

[16] L. Ye, Z. Ouyang, Y. Chen, H. Wang, L. Xiao and S. Liu, "Selective separation of antimony from a Sb-Fe

mixed solution by hydrolysis and application in the hydrometallurgical process of antimony extraction", Separation and Purification Technology, vol. 228, pp. 115753, 2019.

[۱۷] ص. کفاش یزدی و م. بحر العلوم، " بررسی تاثیر دانسیته جریان و غلظت مواد افزودنی بر خواص پوشش نانو ساختار روی تولید شده به روش آبکاری الکتریکی"، مجله مواد نوین، دوره ۳ شماره ۹، ص ۲۳-۳۳، پاییز ۱۳۹۱.

